

CLIPPEDIMAGE= JP411329737A

PAT-NO: JP411329737A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11329737 A

TITLE: ORGANIC MULTILAYER TYPE ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
AND SYNTHESIZING
METHOD OF STRUCTURE BODY FOR ORGANIC MULTILAYER TYPE
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUBN-DATE: November 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAYA, TADAO	N/A
YAMAUCHI, TAKAO	N/A
KONISHI, TAKANORI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAIHO IND CO LTD	N/A
NAKAYA TADAO	N/A

APPL-NO: JP10260328

APPL-DATE: September 14, 1998

INT-CL (IPC): H05B033/22;C09K011/06 ;C07D209/82

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To substantially lengthen the life of an element and enhance luminescent performance by using a carbazole derivative containing 9-carbazoryl in the molecule in a hole transport layer.

SOLUTION: This compound is a carbazole derivative represented by formula II (R is a nitrogen-containing allyl group) containing 9-carbazoryl represented by formula I in the molecular structure. The nitrogen-containing allyl group is represented by formula III. In the formula III, X

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329737

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int. Cl.⁶
H 0 5 B 33/22
C 0 9 K 11/06
// C 0 7 D 209/82

識別記号

6 4 5

F I
H 0 5 B 33/22 D
C 0 9 K 11/06 6 4 5
C 0 7 D 209/82

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願平10-260328
(22) 出願日 平成10年(1998) 9 月14日
(31) 優先権主張番号 特願平10-63370
(32) 優先日 平10(1998) 3 月13日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108546
タイホー工業株式会社
東京都港区高輪 2 丁目21番44号
(71) 出願人 593104615
仲矢 忠雄
大阪府茨木市北春日丘 4 丁目 2 - 29
(72) 発明者 仲矢 忠雄
大阪府茨木市北春日丘 4 丁目 2 - 29
(72) 発明者 山内 隆夫
東京都港区高輪二丁目21番44号 タイホー
工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 福田 武通 (外 2 名)

最終頁に続く

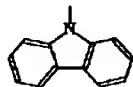
(54) 【発明の名称】 有機多層型エレクトロルミネッセンス素子及び有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法

(57) 【要約】

【課題】 電界発光素子の中で、特に有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子に使用される構造体に関し、それを組み込んだ有機多層型 E L 素子、及び有機多層型 E L 素子用構造物の合成方法を提案する。

【解決手段】 一般式

【化 4 2】



で示される 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物をホール輸送層に用いた。

(2)

特開平11-329737

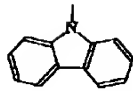
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

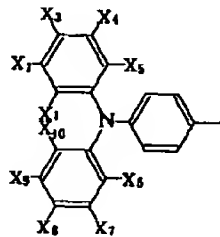
【化1】



で示される9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物をホール輸送層に用いたことを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

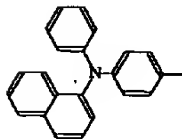
【請求項2】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物が

【化2】

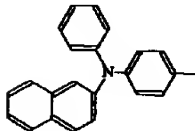


($X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}$ はそれぞれ H, CH_3 基, C_2H_5 基, OCH_3 基, OC_2H_5 基, フェニル基より選ばれる。

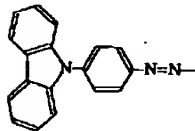
【化4】



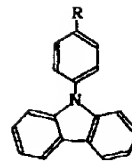
【化5】



【化6】



*



(Rは窒素含有アリル基)

で示される一種以上のカルバゾール誘導体である事を特徴とする請求項1に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 窒素含有アリル基が

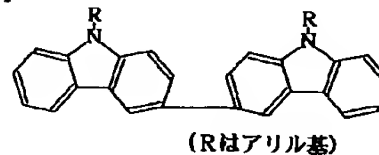
【化3】

*

※で示される一種以上のカルバゾール誘導体である事を特徴とする請求項2に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物が

【化7】



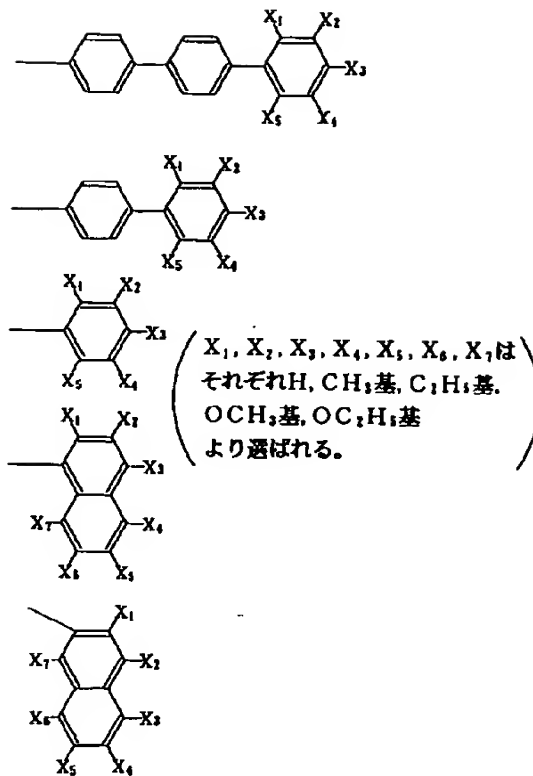
(Rはアリル基)

で示される一種以上のジカルバゾール誘導体である事を特徴とする請求項1に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 アリル基が

【化8】

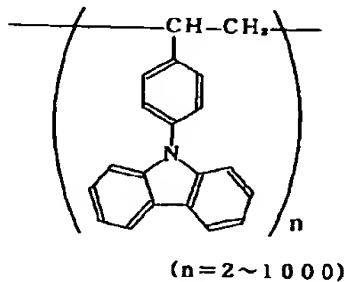
※



で示される一種以上のジカルバゾール誘導体である事を特徴とする請求項4に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有する化合物が

【化9】



30

*

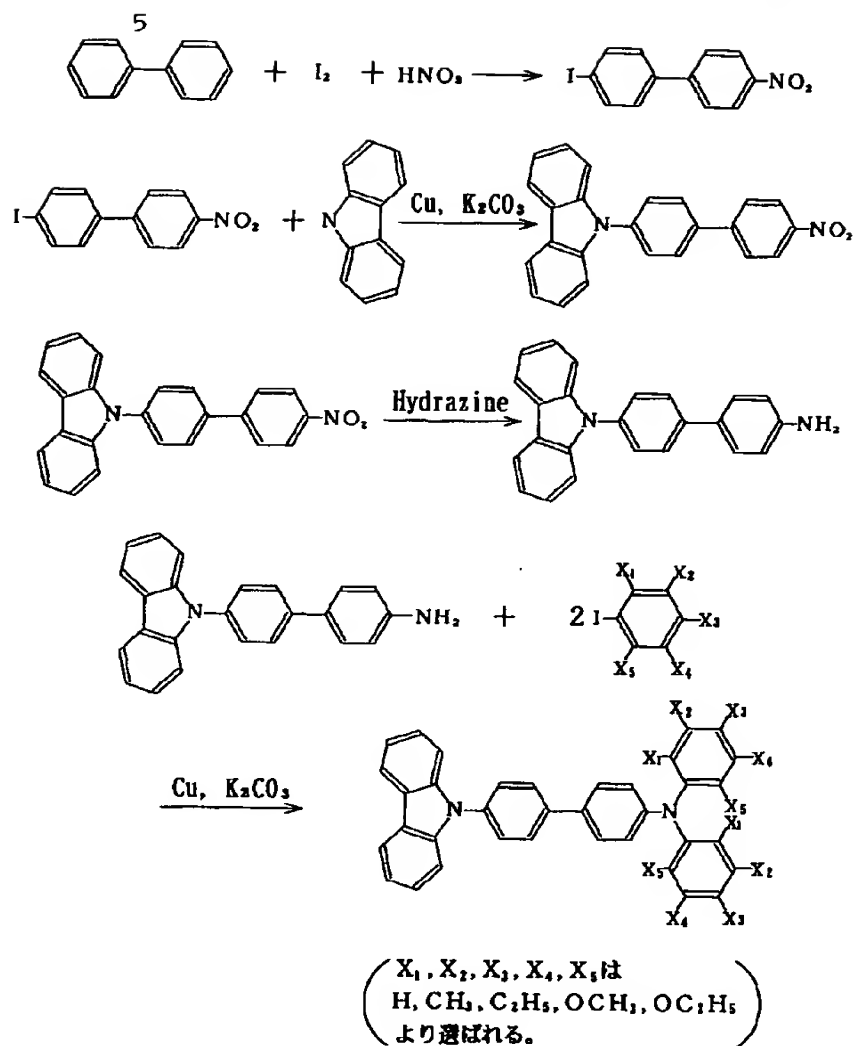
*で示される重合体である事を特徴とする請求項1に記載の有機多層型エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有するカルバゾール誘導体の合成工程が

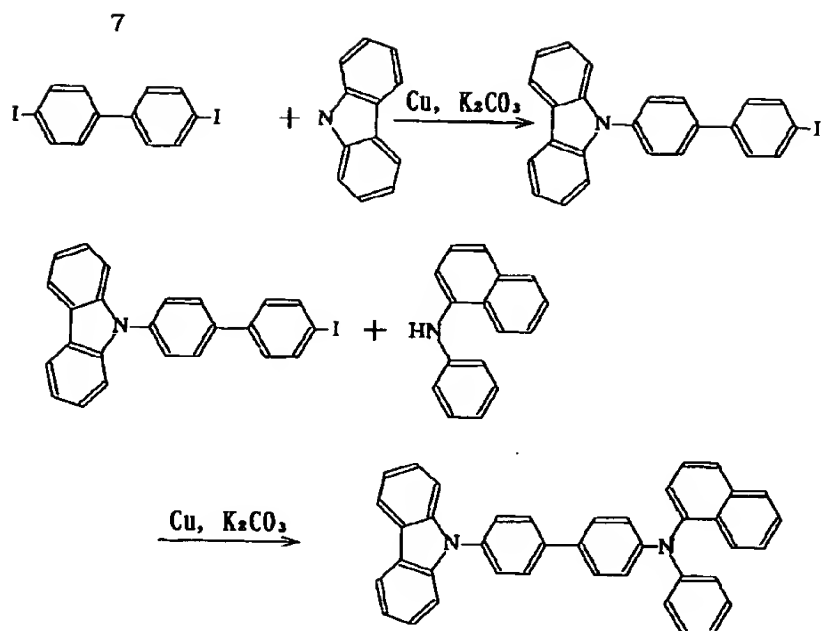
【化10】

(4)

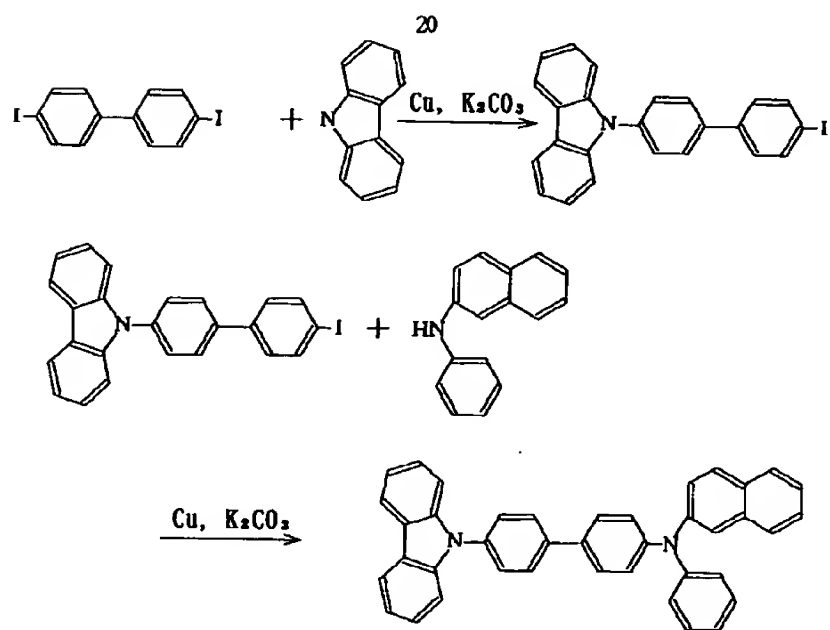
特開平11-329737



【化11】



【化12】



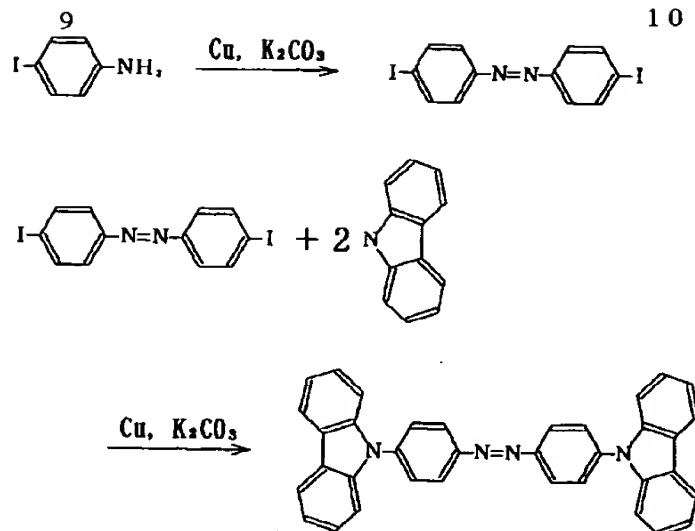
【化13】

40

(6)

特開平11-329737

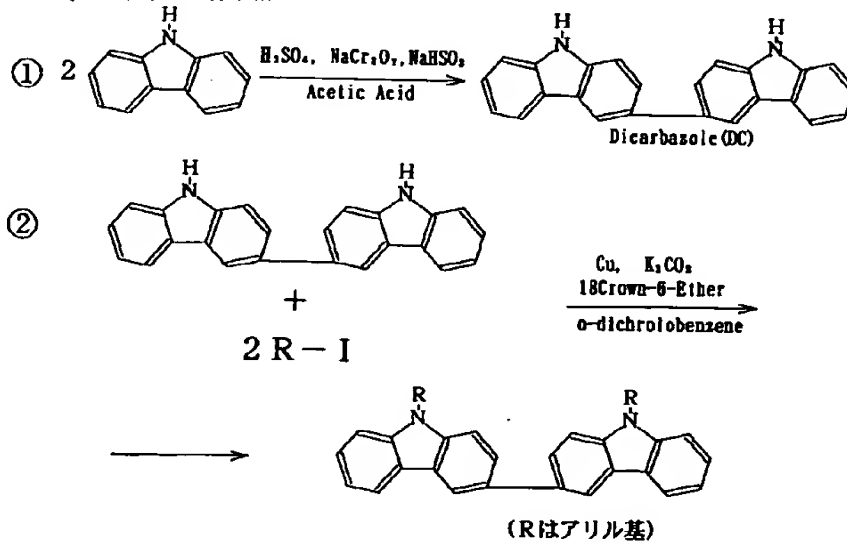
10



で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

* ギカルバゾール誘導体の合成工程が【化14】

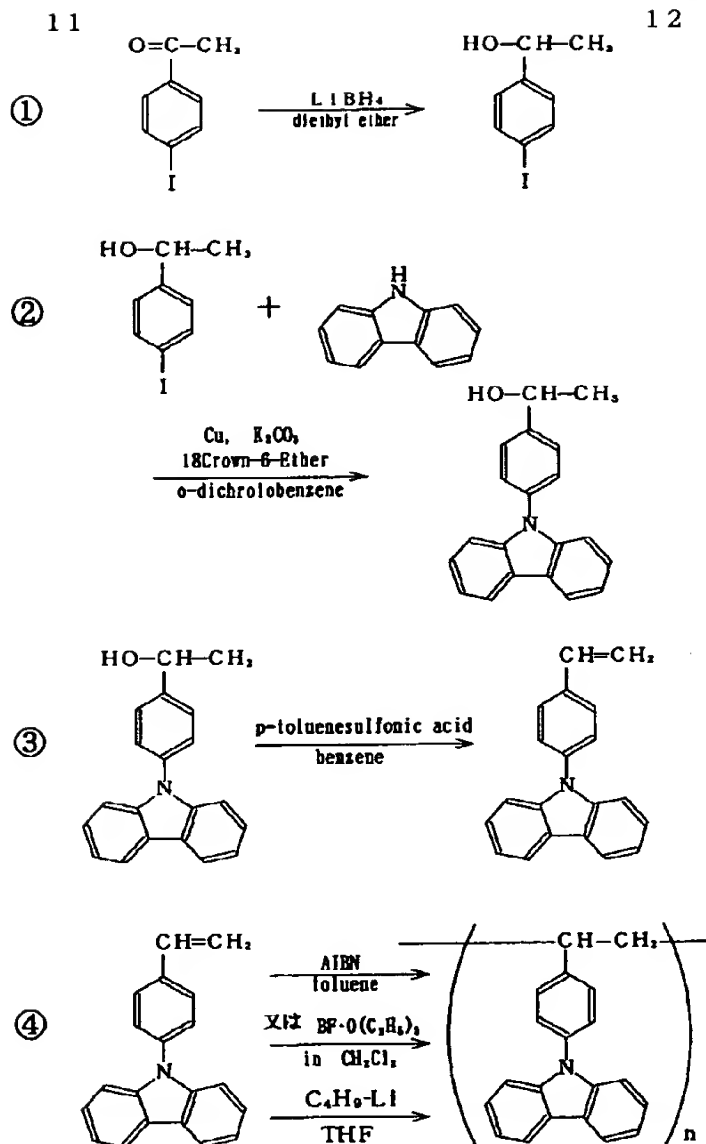
【請求項8】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す*



で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

※ 重合体の合成工程が【化15】

【請求項9】 9-カルバゾリルを分子構造内に含有す※



で示されることを特徴とする有機多層型エレクトロルミネッセンス素子用構造体の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界発光素子の中で、特に有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に使用される構造体に関し、それを組み込んだ有機多層型EL素子、及び有機多層型EL素子用構造体の合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に有機物を用いたエレクトロルミネッセンスは、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝* 50

* 導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来より有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物と積層した二層構造を有する素子や、高分子を発光材料とした素子等各種のエレクトロルミネッセンスが報告されている。今日知られている有機EL素子の一般的構造として比較的簡単なものを記載すると図1の様になり、陰極、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっており、又他の例としては電子輸送層を加え陰極、電子輸送層、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっている例も見られる。

【0003】一般に陰極にはアルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、インジウム（In）、銀（Ag）、などの単体金属、あるいはAl-Mg、Ag-Mg、Al-Liなどこれらの金属の合金で、仕事関数の小さな材料が用いられる。

【0004】発光層には、蛍光を発する物質が用いられ、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、クマリン誘導体等各種化合物があり、具体的に言うならば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム等を例示する事が出来る。

【0005】有機正孔輸送層としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン(TDP)、銅フタロシアニン、4, 4'-4'-トリズー{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン(MTDATA)などを例示する事が出来る。

【0006】電子輸送層としてはフルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、[2-(4'-テブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]等があげられる。

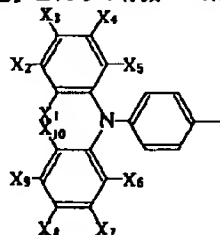
【0007】陽極には、インジウム錫酸化物(ITO)、錫酸化物など仕事関数の大きい透明導電性材料が使用される。

【0008】基板には熱的、機械的強度を有し、透明であれば良く、例えばガラス基板、ポリエチレン板、ポリプロピレン板等の透明性の高い樹脂等が使用出来る。これらの各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、スピンコーティング等の適宜な方法を適用する事が出来る。

【0009】各層の膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の輝度を得るためには高電圧が必要となり、効率が低下する。さらに高電圧により劣化が進み、寿命が短くなる不利益が生じる。一方、膜厚が薄すぎるとピンホール等の発生により電界を加えても充分な発光が得られない事もある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】これらの有機EL素子*



(X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇, X₈, X₉, X₁₀ はそれぞれ H, CH₃基, C₂H₅基, OCH₃基, OC₂H₅基, フェニル基より選ばれる。

【化18】

*の中で、有機正孔輸送層(以下、本発明においてホール輸送層という)としては、前述のようにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4'-ジアミン(TDP)等が使用されており、ホール輸送層に使用される有機化合物としては現在のところ最も効果的とされている。しかしながら、前記化合物は、その寿命(ホール輸送層としての安定性)に問題があり、さらには発光層に使用される物質が本来有している発光性能をやや低下させるという問題点をも有していた。

【0011】

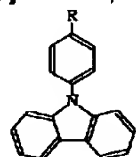
【課題を解決するために手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する9-カルバゾリルを分子内に含有する化合物(カルバゾール誘導体)をホール輸送層に使用することにより、有機多層型EL素子の寿命が飛躍的に延び、しかも発光性能の向上も見られることを見出し、本発明に至った。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の構造を有するカルバゾール誘導体を有機多層型EL素子のホール輸送層に用いることを特徴とするものであるが、以下に本発明に用いられるカルバゾール誘導体について説明する。

【0013】まず、本発明に用いられるカルバゾール誘導体は大別して3つの系統に分類され、その第1の系統は、

【化16】



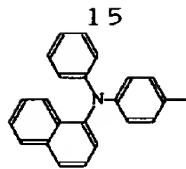
(Rは窒素含有アリル基)

で示されるカルバゾール誘導体であり、Rは窒素含有アリル基であり、それらのうち良好なものとしては

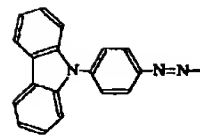
【化17】

(9)

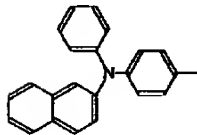
特開平11-329737



*【化20】



【化19】

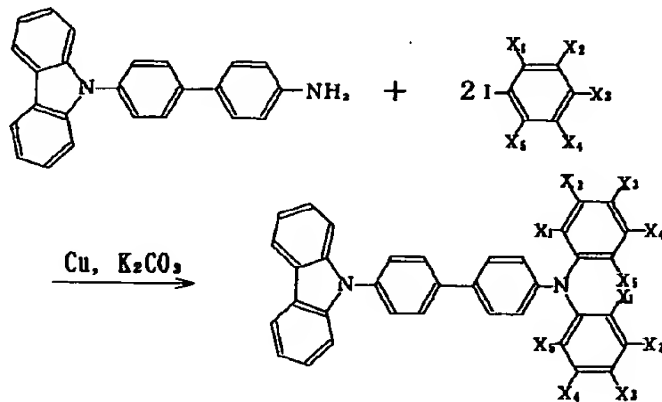
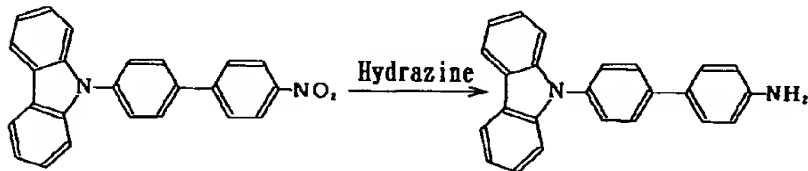
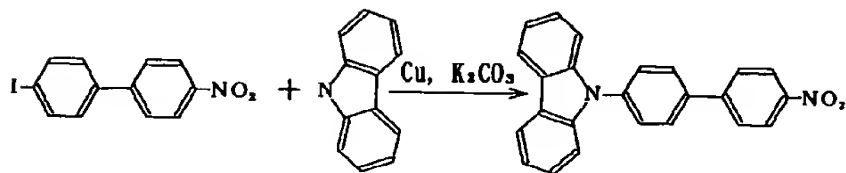
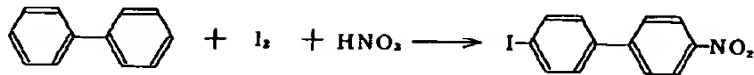


が挙げられる。

【0014】これらの各種の化合物の合成工程はそれぞれ以下の如くなる。

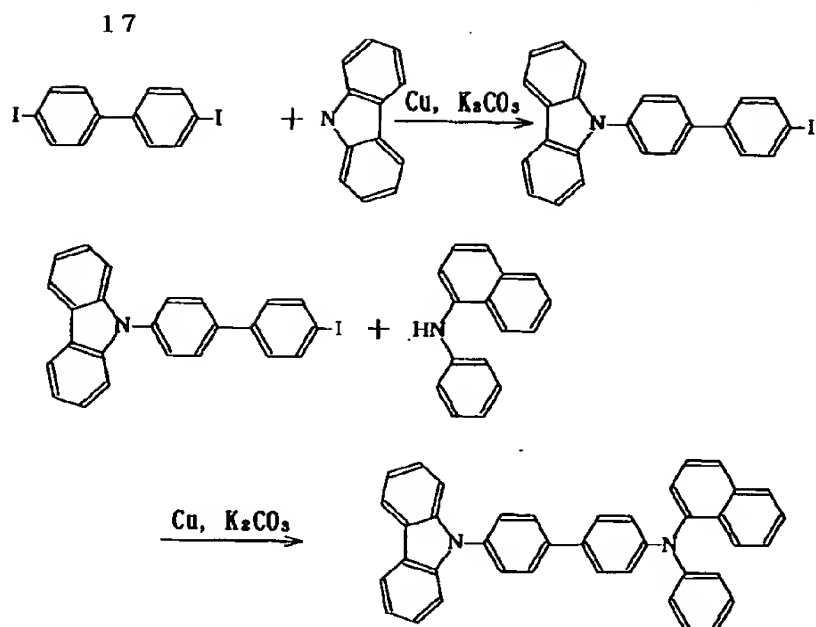
10 【化21】

*

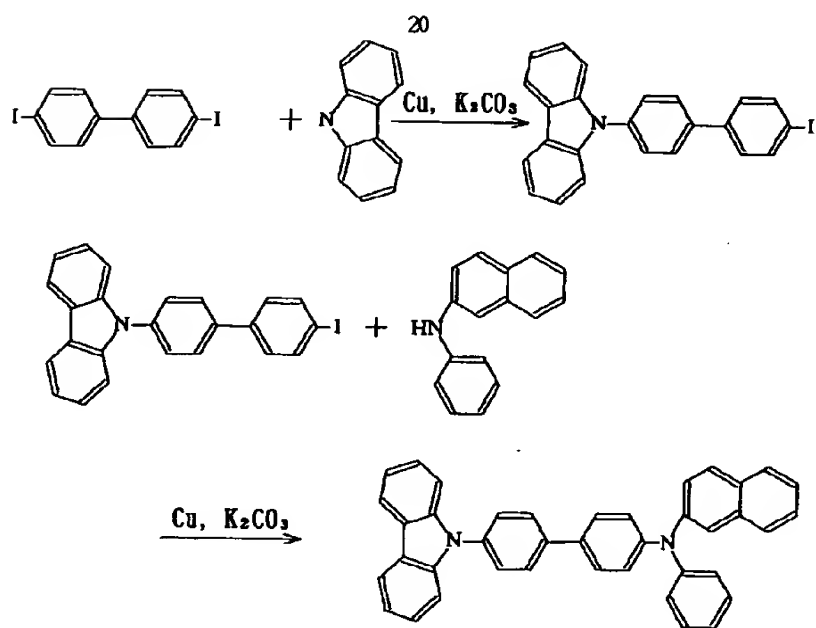


(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 は
H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅
より選ばれる。)

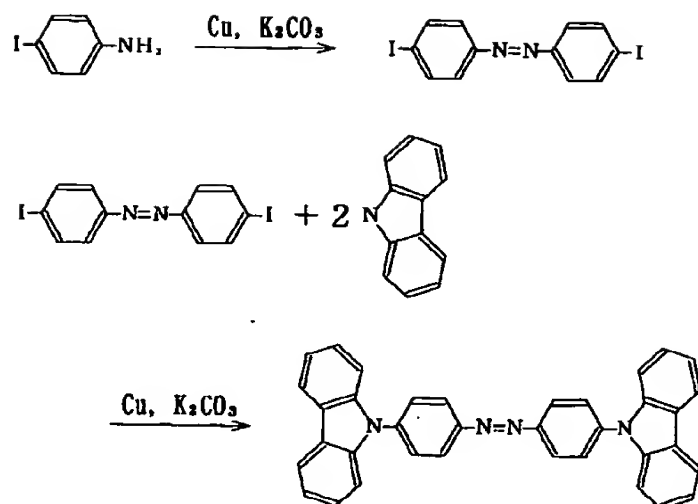
【化22】



【化23】



【化24】



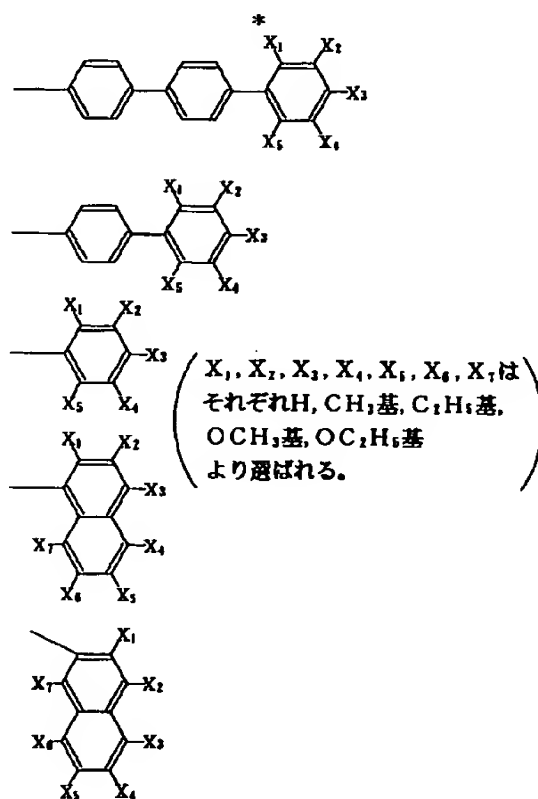
【0015】次に、本発明に用いられるカルバゾール誘導体の第2の系統は、

【化25】

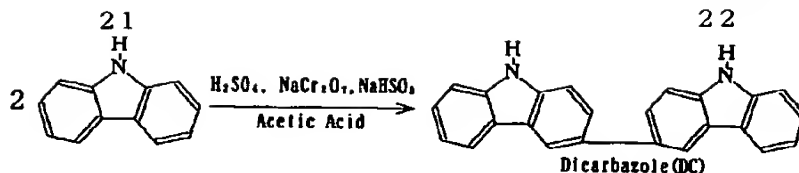


*で示されるジカルバゾール誘導体であり、Rはアリル基であればよいのであるが、特にRとして下記の構造式を有するジカルバゾール誘導体により好ましい。

【化26】



【0016】このジカルバゾール誘導体の合成の第一段 ※ることであり、
 階の反応は、下式で示すようにジカルバゾールを合成す※50 【化27】

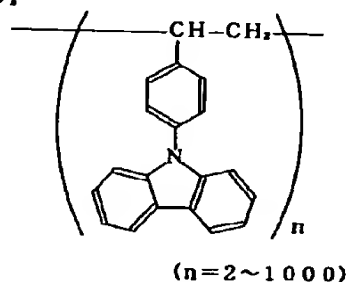


第二段階の反応として、得られたジカルバゾールと各種アリル系化合物とを反応させ、ジカルバゾール誘導体を得る。その合成方法について、R-Iとして4-ヨードトルエンを使用した場合について具体例を以下に示す。攪拌機、玉入り冷却機、温度計及び窒素ガス導入管を接続した容量100mlの四つ口フラスコに3, 3'-ジカルバジル0.50g (1.50mmol)、4-ヨードトルエン0.98g (4.51mmol)、18-クラウン-6-エーテル0.79g (3.00mmol)、炭酸カリウム0.42g (3.00mmol)、o-ジクロルベンゼン50mlを入れ、容器内の雰囲気窒素を窒素ガス置換し、銅触媒0.097gを加えて窒素雰囲気中で加熱環流を25時間行った。反応後、直ちに熱時濾過し、濾液の溶媒を減圧留去し、残った残留物にエタノール20mlを添加して2時間かき混ぜると、沈殿物を生じた。この沈殿物を濾取(得量0.79g)した。mpは160~170℃であった。この沈殿物を100mlのベンゼンに加熱溶解し、濾過し、濾液を10mlまで濃縮した。この濃縮液にn-ヘキサン5mlを添加し、析出した沈殿物(黒褐色0.10g)を濾過して除き、濾液にさらにヘキサンを10ml加えて生じた沈殿物(黄褐色0.01g)を2時間後に濾過して除去した。さらに、同様にしてヘキサン20mlを添加して析出して沈殿物(黄土色0.02g)を除去した濾液を約2mlまで濃縮した。この濃縮液を3日間静置し、淡*

*黄色の析出物0.15gを得た。mpは157~159℃であった。この合成はRの種類により原料は異なるが手法は同様である。

【0017】次に、本発明に用いられるカルバゾール誘導体の第3の系統は、

【化28】



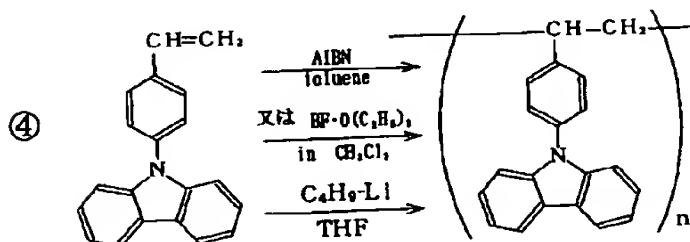
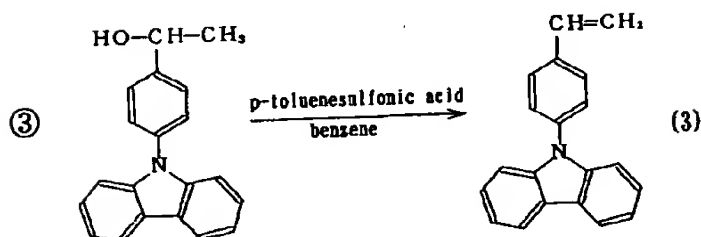
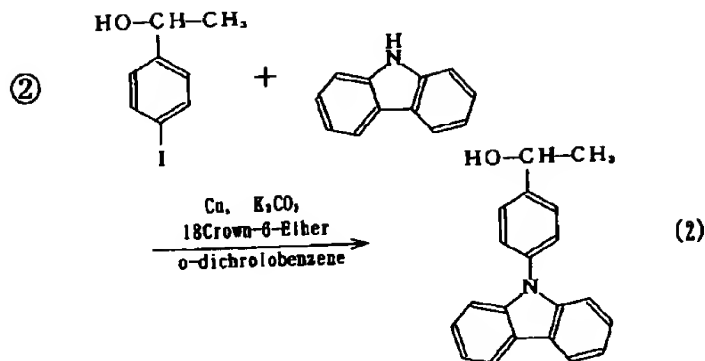
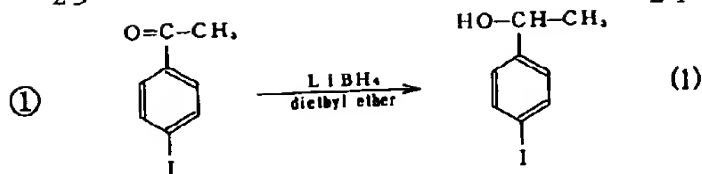
で示される重合体であり、その合成方法は以下に示すが、現在のところ、この合成工程による合成方法の他に前記重合体は合成されないことが明らかになった。即ち、前記カルバゾール誘導体の重合体の合成方法も新規な合成方法といえる。

【0018】このカルバゾール誘導体の重合体の合成方法は、以下に示す4つの合成工程を経て合成される。それを記載すると、

【化29】

23

24



【0019】この合成方法の第一の工程(①)では、ジエチルエーテル溶媒下で LiBH_4 を使用してケトンの還元を行っているが、溶媒としてはジエチルエーテルに限らず、還元剤としても LiBH_4 に限られたものではない。

【0020】第二の工程(②)では、得られた化合物(1)とカルバゾールとを前記条件下で反応させ、化合物(2)を合成させる。このときの溶媒として o -ジクロロベンゼンを用いているが、ニトロベンゼンを使用してもよい。

【0021】第三の工程(③)では、得られた化合物(2)をベンゼン溶媒下、 p -トルエンスルホン酸を触媒とし、脱水素を行い、カルバゾール化合物のビニル誘導体(3)を合成させる。

【0022】そして第四の工程(④)では、得られたカルバゾールのビニル誘導体(3)を重合させ、目的の重*

* 合体を得るのであるが、溶媒としてトルエンを使用し、AIBNを重合開始剤として使用しているが、溶媒としてはトルエンに限られるものではなく、重合開始剤もAIBNに限られるものではない。

【0023】この化合物は重合体であり、蒸着法でなく、スピナー法によりホール輸送層を作成できるので、コスト的にも充分メリットが出てくる。

【0024】以上のように記載した第1～第3の系統のカルバゾール誘導体は窒素原子を通して電子が自由に動くことができ、電子の局在化を妨げると共に融点が高く、化合物の安定性が高く、ホール輸送層としての寿命が長くなる。

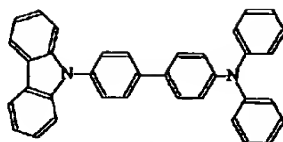
【0025】

【実施例】実施例1

① 合成法

(1) ジフェニルアミノカルバジリビフェニル(DPC

25

BP)の合成
【化30】

DPCBP

【0026】i. 第一段階反応; 4-ヨード-4'-ニ
トロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた300
mlの三つ口フラスコの中へビフェニル50g (32
4.23mmol)、ヨウ素25g (98.50mmol)を入れた。攪拌しながらオイルバスを用いて70℃
まで加熱し、ビフェニルが溶解したところでその中へ硝酸
120mlを滴下した。100℃以下で還流し始めて
から2時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻
し、その後氷冷した。氷水150mlで洗浄し、デカン
テーションした後、少量の温エタノールで洗浄し、ヌッ
チェを用いて吸引ろ過した。そしてデシケーター中でボ
ンプで減圧し、乾燥させた。得られた固形物を1000
mlマイヤーへ入れ、少量の熱ベンゼンで洗い、デカン
テーションした。そこへベンゼン700mlを加えて加
熱し、沸騰したらろ過し、母液を冷室で静置して再結晶
を行った。淡黄色針状結晶の4-ヨード-4'-ニトロ
ビフェニル30gを得た。合成された本化合物の収率は
64%であり、m. p. は215~220℃であった。

【0027】ii. 第二段階反応; 4-カルバゾイル
4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200
mlの四つ口フラスコの中へ4-ヨード-4'-ニトロ
ビフェニル32g (98.43mmol)、カルバゾール
15.67g (93.74mmol)、18-クラ
ウン-6-エーテル8.26g (31.25mmol)、
K₂CO₃13.60g (98.43mmol)、Cu
0.9928g (15.62mmol)を入れた。そして、
溶媒としてo-ジクロロベンゼン100mlを加
え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加
熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度
を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン30ml
を加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて
吸引ろ過し、母液及び残渣を得た。残渣をメタノールで
洗浄して乾燥させた後、THFに溶かしてヌッチェを用
いて吸引ろ過した。この母液をエバポレーターで濃縮し*

26

*で黄色結晶5.67gを得た。また、母液をエバポレー
ターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテ
ル、メタノールで洗浄した後、乾燥させた。ベンゼンで
再結晶を行い、黄色結晶2.73gを得た。合成された
本化合物の収率は23.4%であり、m. p. は274
~279℃であった。

【0028】iii. 第三段階反応; 4-カルバゾイル
ビフェニルアミンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500
mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイル-4'-
ニトロビフェニル5.00g (13.70mmol)、
パラジウム-活性炭素(Pd10%)2.00gを入
れた。そして溶媒としてTHF250ml、エタノール5
0mlを加え、攪拌しながらウォーターバスで50℃ま
で加熱し、ヒドラジン1水和物34.2ml (683.
2mmol)を滴下した。さらに加熱し、70~80℃
で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、氷冷して0
℃でヌッチェを用いて吸引ろ過した。母液をエバポレー
ターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した
後、ヌッチェを用いて吸引ろ過した。そしてデシケー
ター中でボンプで減圧し乾燥させ、淡黄色の固形物4.3
0gを得た。合成された本化合物の収率は93.7%で
あり、m. p. は218~220℃であった。

【0029】iv. 第四段階反応; ジフェニルアミノカ
ルバジルビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100
mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイルビフェ
ニルアミン4.29g (12.83mmol)、ヨードベ
ンゼン6.54g (32.07mmol)、18-クラ
ウン-6-エーテル1.13g (4.276mmo
l)、K₂CO₃3.90g (13.48mmol)、C
u0.1359g (2.138mmol)を入れた。そ
して、溶媒としてo-ジクロロベンゼン35mlを加
え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加
熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度
を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10ml
を加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて
吸引ろ過した。母液をエバポレーターで濃縮し、得られ
た固形物をメタノールで洗浄した後、乾燥させた。それ
をシリカゲルカラム(ワコーゲルC-200、溶媒ベン
ゼン)にかけ、分画した。薄層クロマトグラフィーで検
索し、目的分をエバポレーターで濃縮し、さらに真空乾
燥を行い、淡緑色の固形物1.37gを得た。このうち
0.36gを昇華法で精製し、淡黄色の固形物0.21
gを得た。

収率.....12.8%

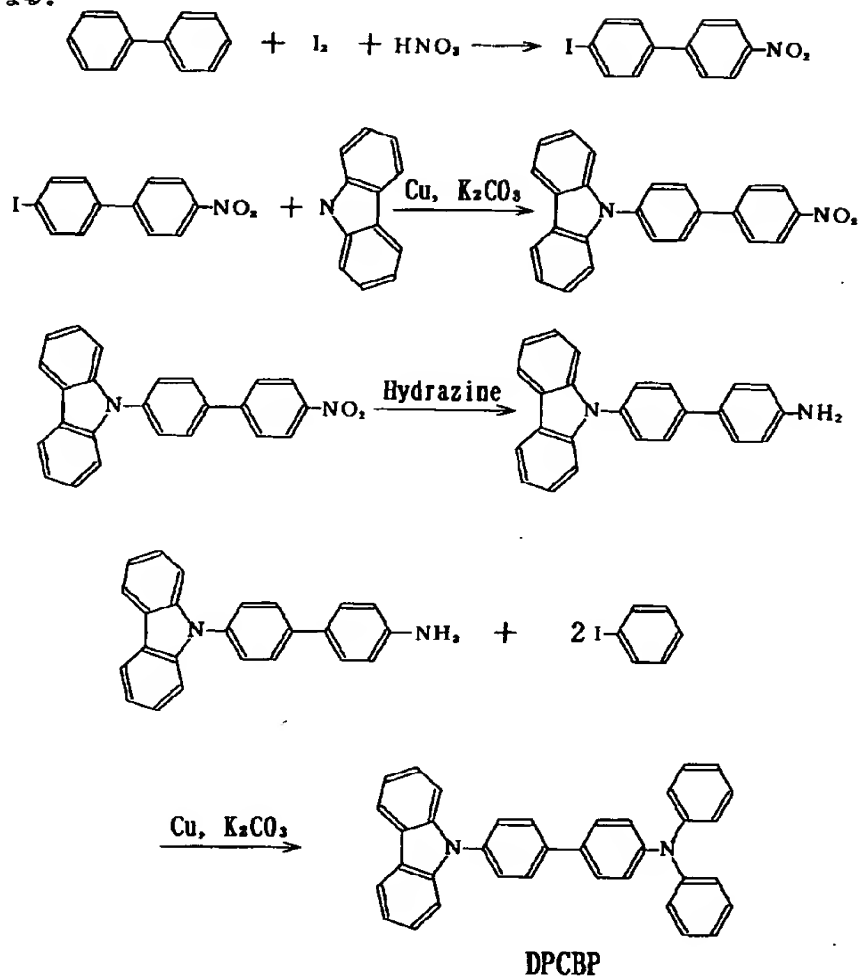
m. p.202~207℃

Tg.....83℃

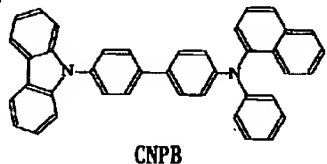
IR.....図2参照

¹H-NMR (CDC1₃).....図3参照

【0030】この合成方法における反応式を記すると、 *【化31】
以下の通りとなる。



【0031】(2) 4-カルバゾイル-4'-ナフチル
フェニルビフェニルジアミン (CNPB) の合成
【化32】



【0032】i. 第一段階反応; 4-ヨード-4'-カル
バゾイルビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200
mlの四つ口フラスコの中へヨードビフェニル25g
(61.58mmol)、カルバゾール9.806g
(58.64mmol)、18-クラウン-6-エーテ
ル5.167g (19.55mmol)、K₂CO₃ 8.
510g (61.58mmol)、CuO 0.621g
(9.774mmol)を入れた。そして、溶媒として※50

※o-ジクロロベンゼン120mlを加え、N₂気流下、
シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反
応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保
ちながら反応混合物にベンゼン30mlを加えた。まだ
高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引ろ過した。ろ
液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物を
ジエチルエーテル、アセトンで洗浄した後、固形物をベ
ンゼンに完全に溶解し、自然ろ過した。ろ液をエバポレ
ーターで濃縮し、再び少量のベンゼンを加えて加熱した
後、室温で放置し、40℃程度になったらヌッチェを用
いて吸引ろ過し、白色の固形物7.20gを得た。合成
された本化合物の収率は26.3%であり、m. p. は
269~271℃、T_gは123℃であった。

40

【0033】ii. 第二段階反応; CNPBの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100
mlの四つ口フラスコの中へ4-ヨード-4'-カルバ
ゾイルビフェニル5.00g (11.24mmol)、
N-フェニル-1-ナフチルアミン(α-) 2.96g

29

(13.48mmol)、18-クラウン-6-エーテル0.49g (1.87mmol)、 K_2CO_3 1.86g (13.48mmol)、 CuO 0.238g (3.75mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロルベンゼン25mlを加え、 N_2 気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10mlを加えた。まだ高温の状態*

収率.....13.46%

m. p.140~145℃

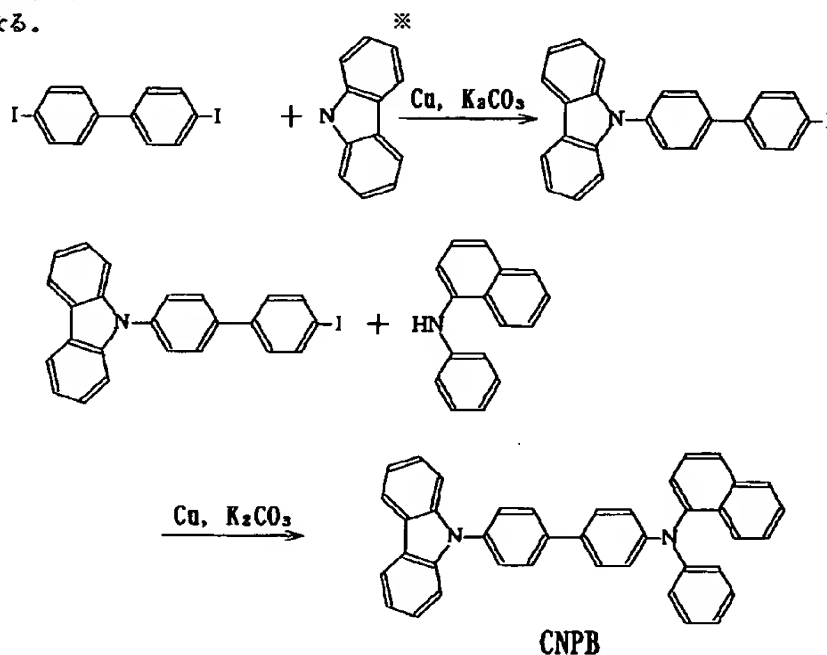
Tg103℃

IR図4参照

^1H-NMR ($CDCl_3$)図5参照

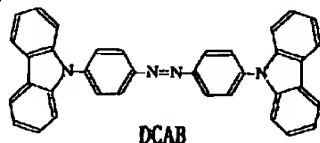
【0034】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

※【化33】



【0035】(3) ジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) の合成

【化34】



【0036】i. 第一段階反応; 4,4'-ジヨードアゾベンゼンの合成

メカニカルスターラーと塩化カルシウム管を取り付けた300ml三つ口フラスコの中へ氷酢酸90mlに溶解させた過ホウ酸ナトリウム四水和物14.25g (92.59mmol)を入れ、氷酢酸90mlに溶解させたp-ヨードアニリン10g (45.66mmol)を★50

★加えた。そしてオイルバスで45~50℃まで加熱し、3時間攪拌して反応させた。反応終了後、メツチェを用いて吸引濾過し、薄茶色の4,4'-ジヨードアゾベンゼン6.02gを得た。合成された本化合物の収率は32.5%であり、m. p. は245~248℃であった。

【0037】ii. 第二段階反応; ジカルバゾイルアゾベンゼンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100mlの四つ口フラスコの中へ4,4'-ジヨードアゾベンゼン5.35g (12.32mmol)、カルバゾール4.33g (25.86mmol)、18-クラウン-6-エーテル1.086g (4.12mmol)、 K_2CO_3 3.574g (25.86mmol)、 CuO 1.32g (2.08mmol)を入れた。そして、溶媒

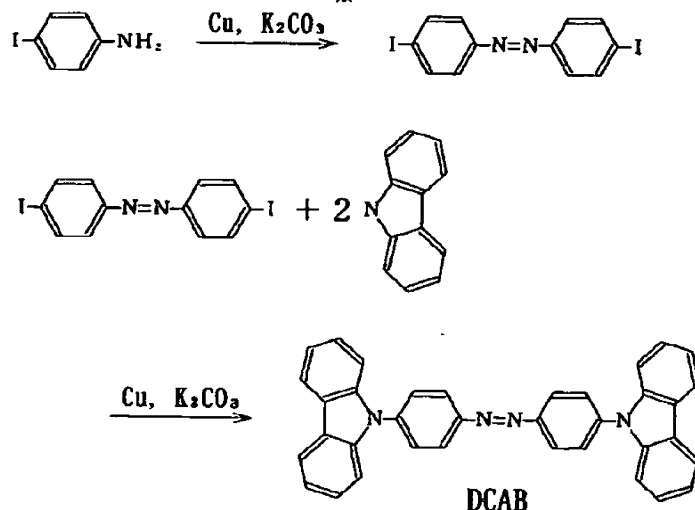
31

としてo-ジクロロベンゼン30mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間攪拌して反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引*

収率 63.4%
m. p. 291~293℃
IR 図6参照
¹H-NMR (CDCl₃) 図7参照

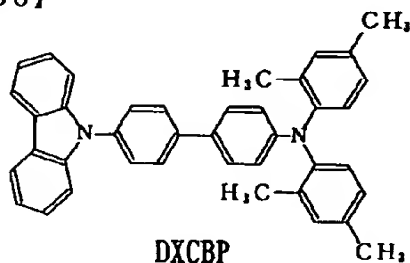
【0038】この合成方法における反応式を記すると、10※【化35】

以下の通りとなる。



【0039】(4) ジキシリルアミノカルバジルビフェニル (DXCBP) の合成

【化36】



【0040】i. 第一段階反応；4-ヨード-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた300mlの三つ口フラスコの中へビフェニル50g (324.23mmol)、ヨウ素25g (98.50mmol)を入れた。攪拌しながらオイルバスを用いて70℃まで加熱し、ビフェニルが溶解したところでその中へ硝酸120mlを滴下した。100℃以下で還流し始めてから2時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。氷水150mlで洗浄し、デカンテーションした後、少量の温エタノールで洗浄し、ヌッチェを用いて吸引し、そしてデシケーター中でボ★50

32

* 濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、アセトンで洗浄した後、ベンゼンで再結晶した後、真空乾燥させ、橙色の固形物4.00gを得た。

★ンブで減圧し、乾燥させた。得られた固形物を1000mlマイヤーへ入れ、少量の熱ベンゼンで洗い、デカンテーションした。そこへベンゼン700mlを加えて加熱し、沸騰したら濾過し、濾液を冷室で静置して再結晶を行った。淡黄色針状結晶の4-ヨード-4'-ニトロビフェニル30gを得た。合成された本化合物の収率は64%であり、m. p. は215~220℃であった。

【0041】ii. 第二段階反応；4-カルバゾイル-4'-ニトロビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200mlの四つ口フラスコの中へ4-ヨード-4'-ニトロビフェニル32g (98.43mmol)、カルバゾール15.67g (93.74mmol)、18-クラウン-6-エーテル8.26g (31.25mmol)、K₂CO₃13.60g (98.43mmol)、Cu0.9928g (15.62mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン100mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン30mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引し、濾液及び残渣を得た。残渣をメタノールで洗浄して乾燥させた後、THFに溶かしてヌッチェを用

33

いて吸引濾過した。この濾液をエバポレーターで濃縮して黄色結晶5.67gを得た。また、濾液をエバポレーターで濃縮し、そして得られた固形物をジエチルエーテル、メタノールで洗浄した後、乾燥させた。ベンゼンで再結晶を行い、黄色結晶2.73gを得た。合成された本化合物の収率は23.4%であり、m. p. は274~279℃であった。

【0042】iii. 第三段階反応：4-カルバゾイルビフェニルアミンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500 mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイル-4'-ニトロビフェニル5.00g (13.70mmol)、パラジウム-活性炭素 (Pd 10%) 2.00gを入れた。そして溶媒としてTHF 250ml、エタノール50mlを加え、撹拌しながらウォーターバスで50℃まで加熱し、ヒドラジン1水和物34.2ml (683.2mmol)を滴下した。さらに加熱し、70~80℃で2時間撹拌して反応させた。反応終了後、氷冷して0℃でヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、ヌッチェを用いて吸引濾過した。そしてデシケター中でポンプで減圧し乾燥させ、淡黄色の固形物4.30gを得た。合成された本化合物の収率は93.7%で*

収率 24.3%

m. p. 227℃

T_g 99℃

IR 図8参照

¹H-NMR (CDCl₃) 図9参照

【0044】この合成方法における反応式を記すると、 ※【化37】

以下の通りとなる。

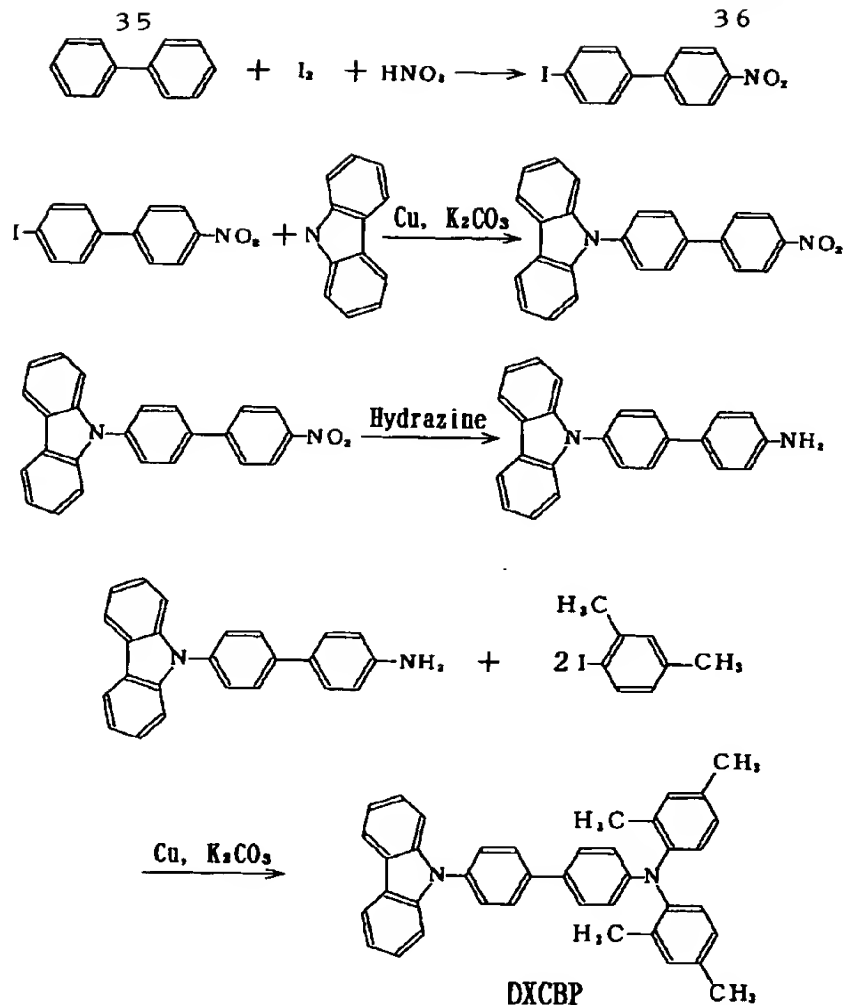
※30

34

*あり、m. p. は218~220℃であった。

【0043】iv. 第四段階反応：ジキシリルアミノカルバジルビフェニルの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた100 mlの四つ口フラスコの中へ4-カルバゾイルビフェニルアミン4.29g (12.83mmol)、ヨードキシレン7.44g (32.07mmol)、18-クラウン-6-エーテル1.13g (4.276mmol)、K₂CO₃3.90g (13.48mmol)、CuO.1359g (2.138mmol)を入れた。そして、溶媒としてo-ジクロロベンゼン35mlを加え、N₂気流下、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間反応させた。反応終了後、オイルの温度を80℃程度に保ちながら反応混合物にベンゼン10mlを加えた。まだ高温の状態のままでヌッチェを用いて吸引濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、得られた固形物をメタノールで洗浄した後、乾燥させた。それをシリカゲルカラム (ワコーゲルC-200, 溶媒ベンゼン) にかけて、分画した。薄層クロマトグラフィーで検索し、目的分をエバポレーターで濃縮し、さらに真空乾燥を行い、淡黄色の固形物1.69gを得た。このうち0.30gを昇華法で精製し、白色の固形物0.24gを得た。



【0045】② 有機EL素子の作成

(a) ITO基板の洗浄

50mm×50mm ITO（インジウム－酸化スズ）コート基板表面に付着している微粒子を完全に除去するために、この基板をTHF中へ浸し、超音波を10分間照射した。

(b) 各種薄膜の作成

今回合成した化合物をホール輸送層とするため、洗浄済みITO基板上へ化合物をそれぞれ真空蒸着した。その基板上へ電子輸送層としてアルミニウム錯体・Alq3 40を真空中で蒸着した。続けて陰極とするAl-Liを真

* 空蒸着し図10に示す有機EL素子を作成した。

【0046】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定し、それぞれの得られた最高輝度を求めた。尚、比較としてホール輸送層に従来より使用されているTPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-1，1-ビフェニル4，4'-ジアミン）を用いた。結果を以下（表1）に示す。

【表1】

37

38

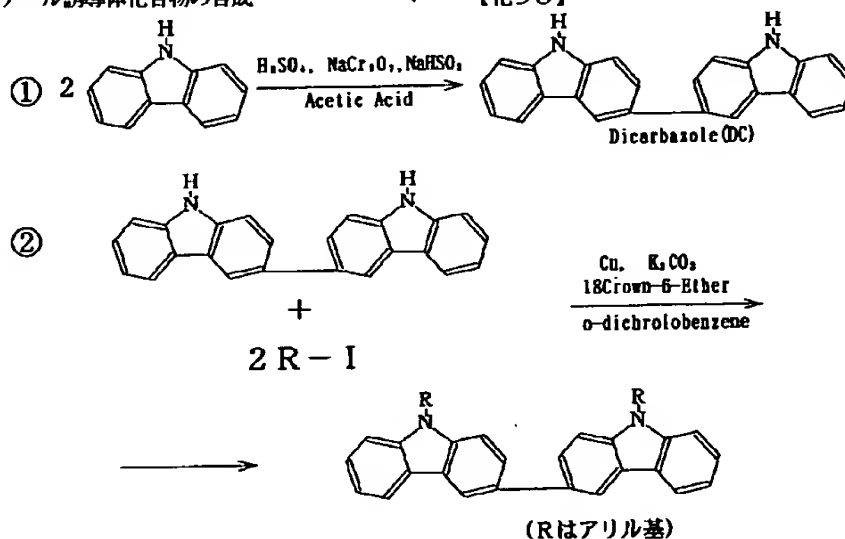
	輝度 (cd/m ²)
(1)ジフェニルアミノカルバジリルフェニル	18000~30000
(2)4-カルバジリル-4'-ナフチルフェニルフェニルアミン	17000~20000
(3)ジカルバジリルナフベンゼン	22000以上
(4)ジキシリルアミノカルバジリルフェニル	12000~20000
比較例 (TPD)	12000~15000

【0047】実施例2

① ジカルバゾール誘導体化合物の合成

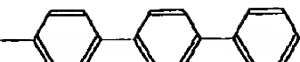
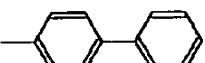
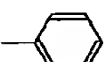
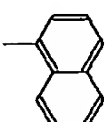
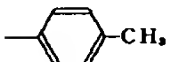
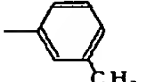
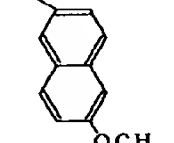
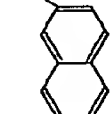
* (1) 各種化合物の合成反応式

* 【化38】



(2) 各種化合物の融点

※ ※【化39】

R— 	DCNT	321°C
	DCBP	235°C
	DCP	153°C
	DCN	177°C
	DCptO	159°C
	DCmtO	189°C
	β -DCMON	256°C
	β -DCN	301°C

【0048】② 有機EL素子の作成

前記実施例1に準じてITO基板を洗浄し、合成した化合物をホール輸送層とする有機EL素子を作成した。

【0049】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定した。尚、比較としてホール輸送層には従来より使用されているTPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン)を用いた。結果を図11に示す。

【0050】実施例3

① カルバゾール誘導体ポリマー化合物の合成

i. 第一段階反応; 4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた500mlの三口フラスコの中へリチウムボロハイドライド1.77g(81.28mmol)、溶媒としてジエチルエーテル200mlを入れた。氷水バス中で撹拌をしながらジエチルエーテル50mlに4-ヨードアセトフェノン10g(40.64mmol)を溶かした溶液を滴下した。滴下終了後、オイルバスを用いて35℃まで加熱し、還流し始めてから2時間撹拌して反応させた。*50

*反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。得られた溶液を氷水250ml、1規定の塩酸水溶液250ml、3%の炭酸水素ナトリウム水溶液250ml、蒸留水250mlの順で分液ロートを用いて洗浄した。得られた溶液に硫酸ナトリウム20gを加え一晩静置し脱水した。この溶液をエバポレーターで濃縮し、真空加熱乾燥を30℃で行い、白色結晶4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼン8.02gを得た。

【0051】ii. 第二段階反応; 9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾールの合成

メカニカルスターラーと球管冷却機を取り付けた200ml三口フラスコの中へ4-(1-ヒドロキシエチル)-4'-ヨードベンゼン10.00g(40.3mmol)、カルバゾール6.13g(36.65mmol)、18-クラウン-6-エーテル3.23g(12.21mmol)、炭酸カリウム5.57g(40.31mmol)、銅0.39g(6.11mmol)を入れた。そして溶媒としてジクロロベンゼンを加え、N₂気流中、シリコンオイルバスで190℃まで加熱し、24時間撹拌して反応させた。反応終了後、高温の状態のままメッチェを用いて吸引ろ過し、黒色のろ液を得た。得られたろ液を溶媒ベンゼン、ワコーゲル200を用い

41

たカラムクロマトグラフィーにかけた。得られた溶液をエバポレーターで濃縮、真空加熱乾燥を30℃で行い、褐色の結晶9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾール3.14gを得た。得られた上記合成反応の化合物は、収率が80%、m. p. が132℃であり、該化合物のNMRチャートは図12に示す。

【0052】iii. 第三段階反応；4-カルバゾイルスチレンの合成

メカニカルスターラーと球管冷却管を取り付けた500ml三つ口フラスコの中へp-トルエンスルホン酸0.18g(1.04mmol)、溶媒としてベンゼン250mlを入れた。室温で攪拌しながらベンゼン50mlに3.00g(10.43mmol)を溶かした溶液を滴下した。滴下終了後オイルバスを用いて85℃まで加熱し還流し始めてから1時間攪拌して反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。得られた溶液を氷水250ml、3%の炭酸水素ナトリウム水溶液250ml、蒸留水250mlの順で分液ロートを用いて洗浄した。得られた溶液に硫酸ナトリウム20gを加え、一晩静置し脱水した。得られた溶液に溶媒ベンゼンヘキサン(1:1)、ワコーゲル200を用いたカラムクロマトグラフィーにかけた。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、真空加熱乾燥を30℃で行い白色結晶4-カルバゾイルスチレン0.50gを得た。得られた上記合成反応の化合物は、収率が18%、融点が110℃であり、該化合物のNMRチャートは図13に示す。

【0053】iv. 第四段階反応(その1)；ポリ(4-カルバゾイルスチレン)ラジカル重合

4-カルバゾイルスチレン0.2g(0.7mmol)、重合開始剤としてAIBN2.43mg(0.030mmol)をガラス管に入れた。このガラス管をドラ

42

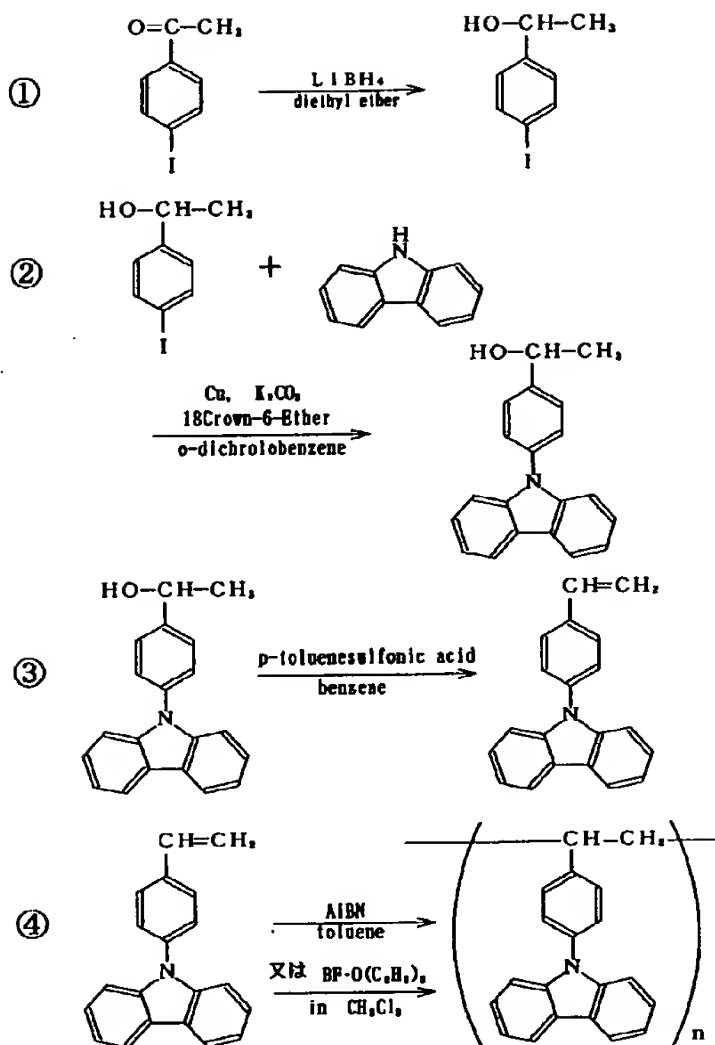
イアイス-メタノールバス中で冷却し、真空状態にした。窒素置換を3回行い、酸素を完全に除去した後、ガラス管を封管し80℃で20時間振とうして反応させた。反応終了後、室温に戻し、その後氷冷した。開管した後、得られた溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させメタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した後、白色結晶ポリ(4-N-カルバゾイルスチレン)0.11gを得た。得られた重合体は、収率55%、m. p. 250℃以上、Ip(イオン化ポテンシャル)6.05eV、軟化点210℃であり、該重合体のNMRチャートは図14に示す。

【0054】v. 第四段階反応(その2)；ポリ(4-カルバゾイルスチレン)カチオン重合

10mlのなす型フラスコに4-カルバゾイルスチレン0.2g(0.7mmol)、溶媒としてジクロロメタン2mlを入れた。このなす型フラスコにダブルゴム栓をし、完全に密封した後、ドライアイス-メタノールバスを用いて-50℃まで冷却した。その後1mlの注射針にごく少量の3フッ化ホウ素-ジメチルエーテルコンプレックスを入れ、ダブルゴム栓に突き刺し溶液中へ注入した。その後室温にまでゆっくりと戻した後、溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させメタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した後白色ポリ(4-カルバゾイルスチレン)0.15gを得た。得られた重合体は、収率75%、Ip(イオン化ポテンシャル)6.01eV、m. p. 250℃以上であった。

【0055】この合成方法における反応式を記すると、以下の通りとなる。

【化40】



【0056】② 有機EL素子の作成

(a) ITO基板の洗浄

50mm×50mm ITO (インジウム-酸化スズ) コート基板表面に付着している微粒子を完全に除去するために、この基板をTHF中へ浸し、超音波を10分間照射した。

(b) 薄膜の作成

合成したポリマーをホール輸送層とするため、洗浄済みITO基板上へポリマースピナー法にて薄膜を作成し、その基板上へ電子輸送層としてアルミニウム錯体・Alq3を真空中で蒸着した。続けて陰極とするAl-Liを真空蒸着し有機EL素子を作成した。

【0057】 EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度を測定した。最高輝度8100cd/m²が得られた。尚、比較としてホール輸送層に従来より使用されているTPD (N, N' -

* ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル4, 4' -ジアミン)を用いた。結果を図15に示す。

【0058】実施例4

① カルバゾール誘導体ポリマー化合物の合成

前記実施例3に準じて第一〜第三段階反応を行った。

40 第四段階反応：ポリ(4-カルバゾイルスチレン) アニオン重合

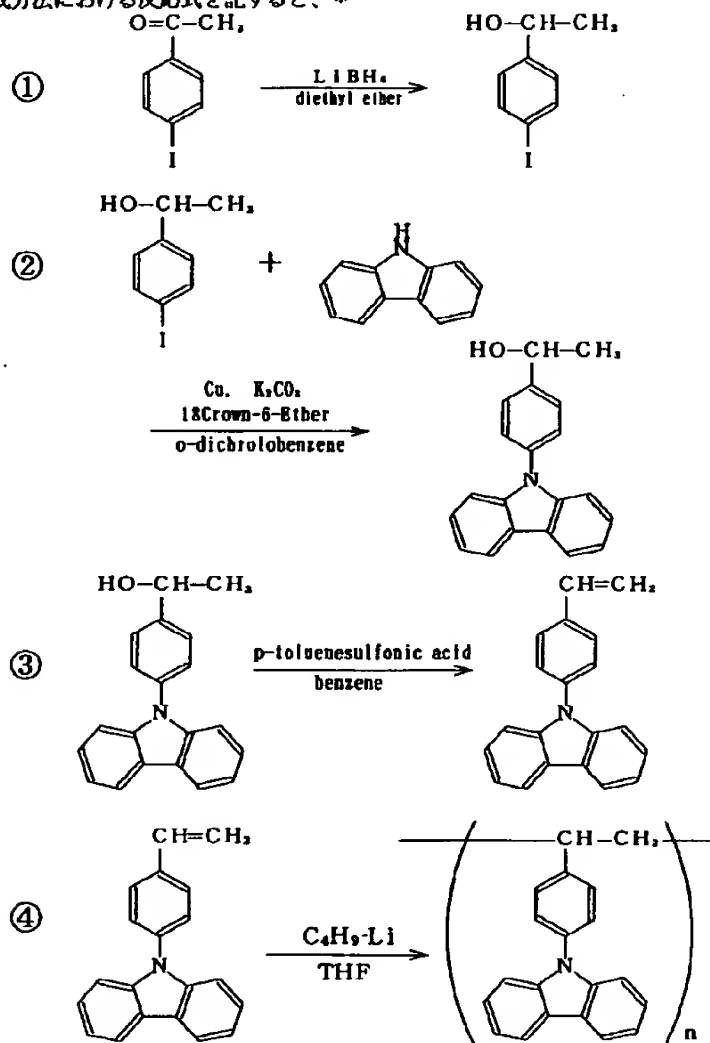
10mlのなす型フラスコに4-カルバゾイルスチレン0.2g (0.7mmol)、溶媒としてテトラヒドロフラン2mlを入れた。このなす型フラスコにダブルゴム栓をし、完全に密封した後、ドライアイス-アセトンバスを用いて-80℃まで冷却した。その後100mlの注射針にごく少量のブチリチウムを入れ、ダブルゴム栓に突き刺し溶液中へ注入した。その後室温にまでゆっくりと戻した後、溶液をメタノール中に投入し白色の沈殿物を得た。この沈殿物をジクロロメタンに溶解させ

メタノールで沈殿させた。この再沈殿を3回繰り返した
後白色結晶ポリ(4-カルバゾイルスチレン) 0.12
gを得た。得られた重合体は、収率60%であった。
【0059】この合成方法における反応式を記すると、*

*以下の通りとなる。

【0060】

【化41】



【0061】② 有機EL素子の作成

前記実施例3に準じてITO基板を洗浄し、合成したポリマーをホール輸送層とする有機EL素子を作成した。

【0062】③ EL素子の輝度の測定

作成した有機EL素子のITOを陽極、Al-Liを陰極として電圧を徐々に上昇させ輝度、電流密度を測定した。最高輝度14000cd/m²が得られた。結果を図16に示す。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、本発明者らが見出した特殊な構造のカルバゾール誘導体をホール輸送層に用いることにより、有機多層型EL素子の寿命が飛躍的に延び、しかも発光性能が高い有機多層型EL素子とすることができる。

※【図面の簡単な説明】

【図1】有機多層型EL素子の一般的構造を模式的に示す断面図である。

40 【図2】実施例1にて合成されたジフェニルアミノカルバゾルビフェニル(DPCBP)のIRチャートである。

【図3】実施例1にて合成されたジフェニルアミノカルバゾルビフェニル(DPCBP)の¹H-NMR(CDCl₃)チャートである。

【図4】実施例1にて合成された4-カルバゾイル-4'-ナフチルフェニルビフェニルジアミン(CNPB)のIRチャートである。

【図5】実施例1にて合成された4-カルバゾイル-4'-ナフチルフェニルビフェニルジアミン(CNPB)

47

B) の¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

【図6】実施例1にて合成されたジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) のIRチャートである。

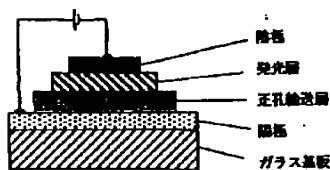
【図7】実施例1にて合成されたジカルバゾイルアゾベンゼン (DCAB) の¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

【図8】実施例1にて合成されたジキシリルアミノカルバジルビフェニル (DXCBP) のIRチャートである。

【図9】実施例1にて合成されたジキシリルアミノカルバジルビフェニル (DXCBP) の¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

【図10】実施例1にて作成した有機EL素子の構造を模式的に示す断面図である。

【図1】



48

【図11】実施例2にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

【図12】実施例3にて合成された9-(4-(1-ヒドロキシエチル)フェニル)カルバゾールの¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

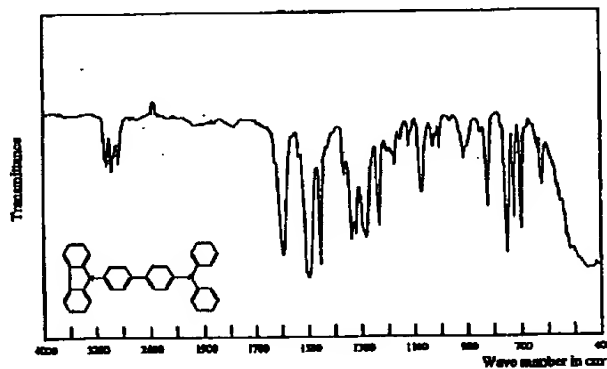
【図13】実施例3にて合成された4-カルバゾイルスチレンの¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

【図14】実施例3にて合成されたポリ(4-カルバゾイルスチレン)の¹H-NMR (CDC l₃) チャートである。

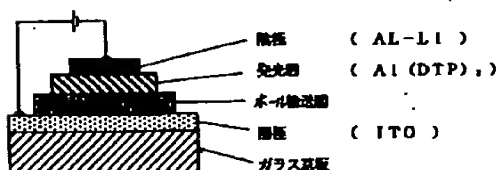
【図15】実施例3にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

【図16】実施例4にて作成した有機EL素子の輝度測定の結果を示すグラフである。

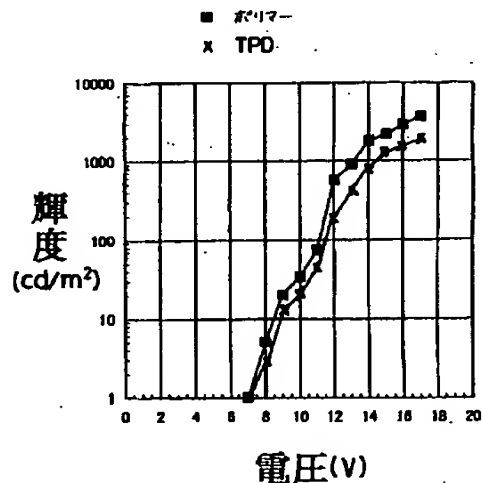
【図2】

IR, ¹H-NMR spectra of DXCBP

【図10】



【図15】

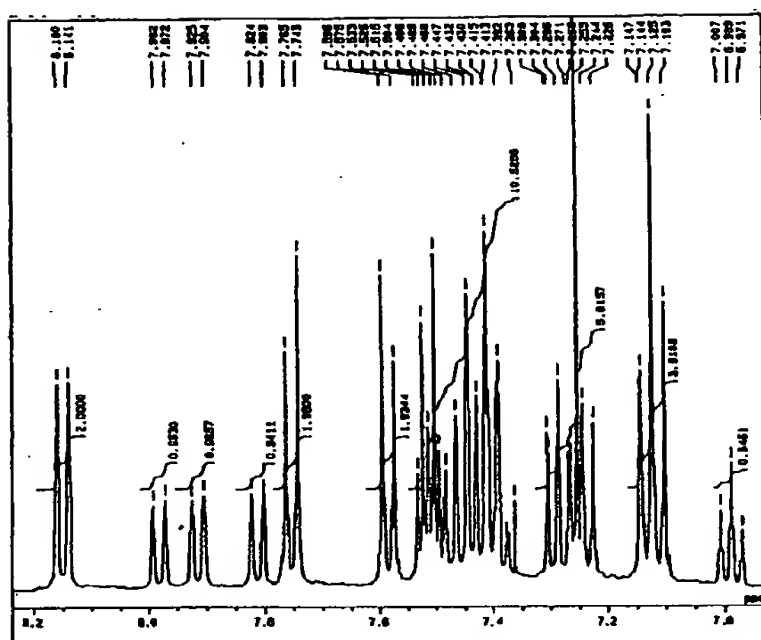


1H NMR spectrum of 1,2,3,4,5-pentachloro-2,3-dihydro-1,4-benzodioxane. The x-axis represents the chemical shift in ppm, ranging from 8.2 to 7.0. The spectrum shows several multiplets and doublets in the aromatic region (6.8-7.8 ppm) and a complex multiplet in the aliphatic region (1.2-1.8 ppm). Integration values are provided above the peaks.

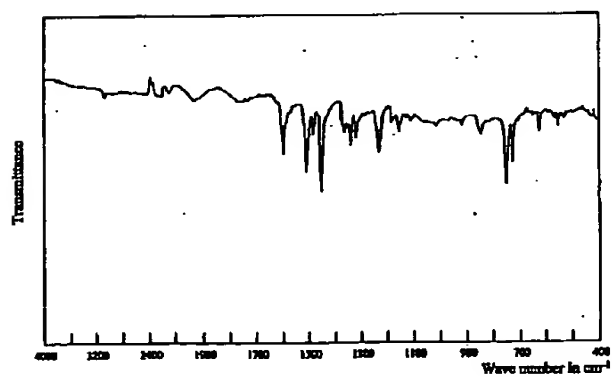
Chemical Shift (ppm)	Integration
7.71	1.0000
7.61	1.0000
7.51	1.0000
7.41	1.0000
7.31	1.0000
7.21	1.0000
7.11	1.0000
7.01	1.0000
6.91	1.0000
6.81	1.0000
6.71	1.0000
6.61	1.0000
6.51	1.0000
6.41	1.0000
6.31	1.0000
6.21	1.0000
6.11	1.0000
6.01	1.0000
5.91	1.0000
5.81	1.0000
5.71	1.0000
5.61	1.0000
5.51	1.0000
5.41	1.0000
5.31	1.0000
5.21	1.0000
5.11	1.0000
5.01	1.0000
4.91	1.0000
4.81	1.0000
4.71	1.0000
4.61	1.0000
4.51	1.0000
4.41	1.0000
4.31	1.0000
4.21	1.0000
4.11	1.0000
4.01	1.0000
3.91	1.0000
3.81	1.0000
3.71	1.0000
3.61	1.0000
3.51	1.0000
3.41	1.0000
3.31	1.0000
3.21	1.0000
3.11	1.0000
3.01	1.0000
2.91	1.0000
2.81	1.0000
2.71	1.0000
2.61	1.0000
2.51	1.0000
2.41	1.0000
2.31	1.0000
2.21	1.0000
2.11	1.0000
2.01	1.0000
1.91	1.0000
1.81	1.0000
1.71	1.0000
1.61	1.0000
1.51	1.0000
1.41	1.0000
1.31	1.0000
1.21	1.0000
1.11	1.0000
1.01	1.0000
0.91	1.0000
0.81	1.0000
0.71	1.0000
0.61	1.0000
0.51	1.0000
0.41	1.0000
0.31	1.0000
0.21	1.0000
0.11	1.0000
0.01	1.0000

IX, ¹H-NMR spectra of CNPB'

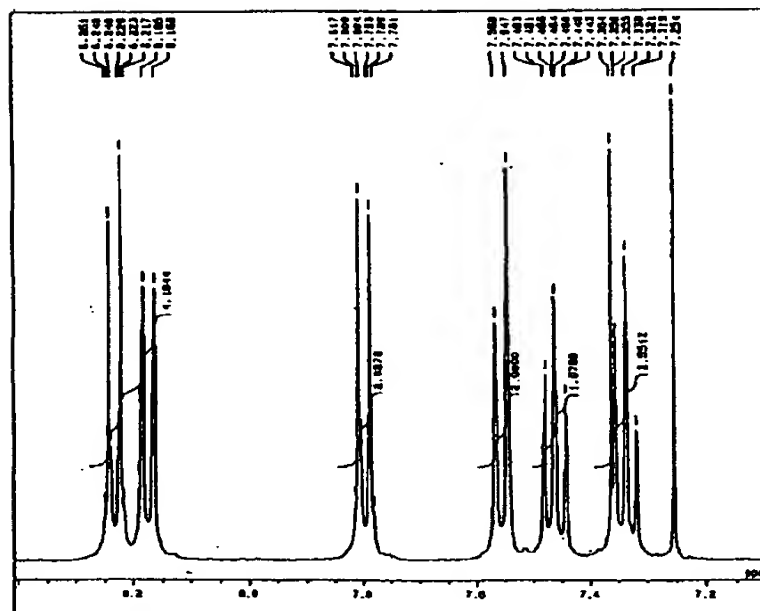
【図5】



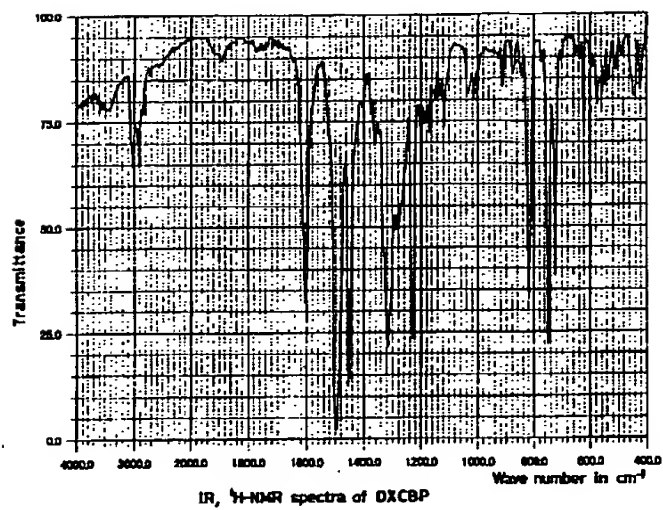
【図6】

IR, ^1H -NMR spectra of DCAB

【図7】



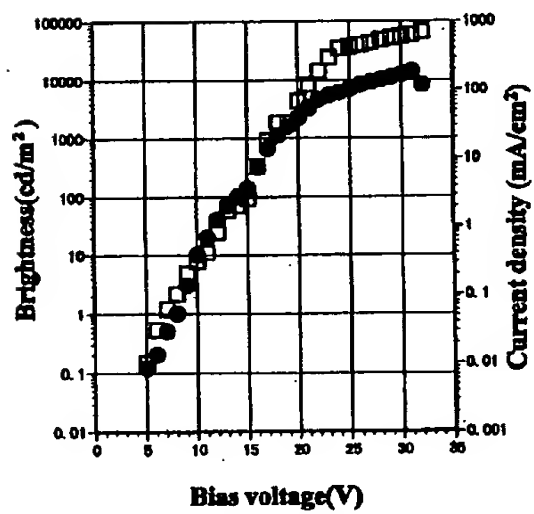
【図8】



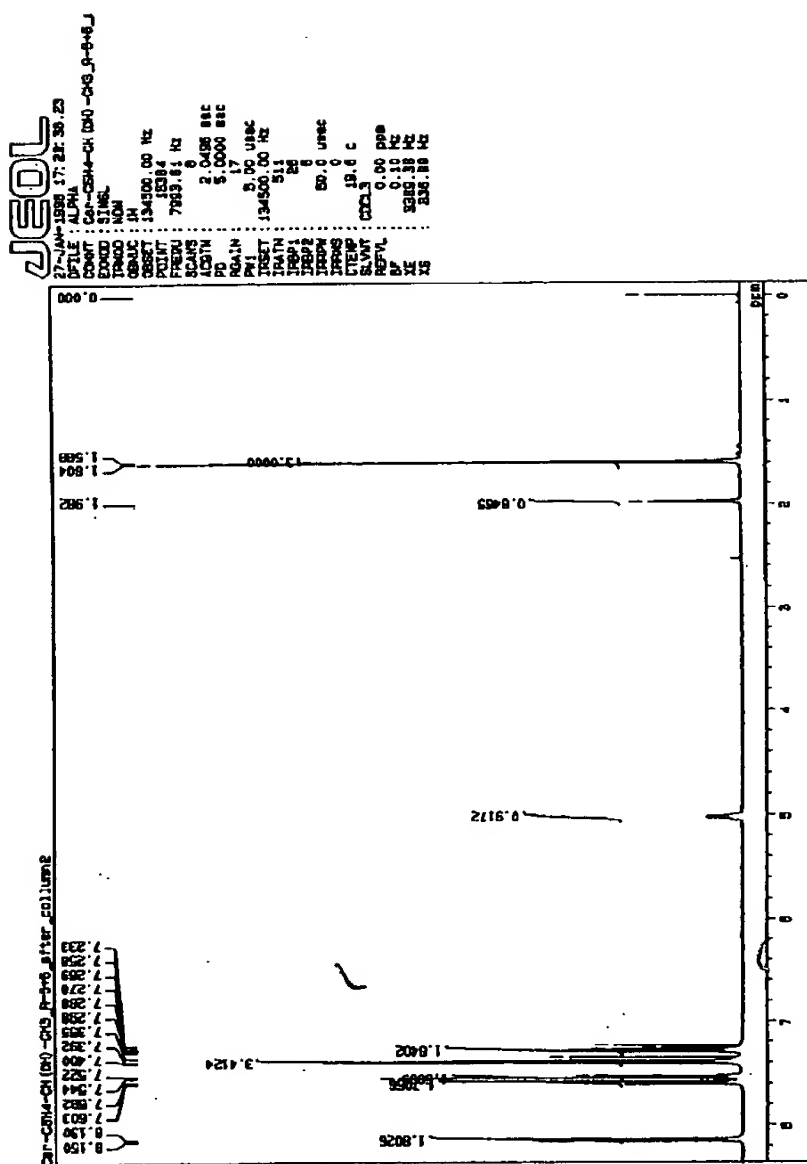
¹H NMR spectrum of 1,4-dichlorobenzene in CDCl₃. The spectrum shows a multiplet at 7.2 ppm (aromatic protons), a singlet at 2.7 ppm (CHCl₃ solvent), and a sharp singlet at 0.0 ppm (TMS reference). Integration values are provided above the peaks.

Chemical Shift (ppm)	Integration
7.265	1.0079
7.252	1.0079
7.238	1.0079
7.224	1.0079
7.210	1.0079
7.196	1.0079
7.182	1.0079
7.168	1.0079
7.154	1.0079
7.140	1.0079
7.126	1.0079
7.112	1.0079
7.098	1.0079
7.084	1.0079
7.070	1.0079
7.056	1.0079
7.042	1.0079
7.028	1.0079
7.014	1.0079
7.000	1.0079
6.986	1.0079
6.972	1.0079
6.958	1.0079
6.944	1.0079
6.930	1.0079
6.916	1.0079
6.902	1.0079
6.888	1.0079
6.874	1.0079
6.860	1.0079
6.846	1.0079
6.832	1.0079
6.818	1.0079
6.804	1.0079
6.790	1.0079
6.776	1.0079
6.762	1.0079
6.748	1.0079
6.734	1.0079
6.720	1.0079
6.706	1.0079
6.692	1.0079
6.678	1.0079
6.664	1.0079
6.650	1.0079
6.636	1.0079
6.622	1.0079
6.608	1.0079
6.594	1.0079
6.580	1.0079
6.566	1.0079
6.552	1.0079
6.538	1.0079
6.524	1.0079
6.510	1.0079
6.496	1.0079
6.482	1.0079
6.468	1.0079
6.454	1.0079
6.440	1.0079
6.426	1.0079
6.412	1.0079
6.398	1.0079
6.384	1.0079
6.370	1.0079
6.356	1.0079
6.342	1.0079
6.328	1.0079
6.314	1.0079
6.300	1.0079
6.286	1.0079
6.272	1.0079
6.258	1.0079
6.244	1.0079
6.230	1.0079
6.216	1.0079
6.202	1.0079
6.188	1.0079
6.174	1.0079
6.160	1.0079
6.146	1.0079
6.132	1.0079
6.118	1.0079
6.104	1.0079
6.090	1.0079
6.076	1.0079
6.062	1.0079
6.048	1.0079
6.034	1.0079
6.020	1.0079
6.006	1.0079
6.000	1.0079
5.994	1.0079
5.988	1.0079
5.982	1.0079
5.976	1.0079
5.970	1.0079
5.964	1.0079
5.958	1.0079
5.952	1.0079
5.946	1.0079
5.940	1.0079
5.934	1.0079
5.928	1.0079
5.922	1.0079
5.916	1.0079
5.910	1.0079
5.904	1.0079
5.898	1.0079
5.892	1.0079
5.886	1.0079
5.880	1.0079
5.874	1.0079
5.868	1.0079
5.862	1.0079
5.856	1.0079
5.850	1.0079
5.844	1.0079
5.838	1.0079
5.832	1.0079
5.826	1.0079
5.820	1.0079
5.814	1.0079
5.808	1.0079
5.802	1.0079
5.796	1.0079
5.790	1.0079
5.784	1.0079
5.778	1.0079
5.772	1.0079
5.766	1.0079
5.760	1.0079
5.754	1.0079
5.748	1.0079
5.742	1.0079
5.736	1.0079
5.730	1.0079
5.724	1.0079
5.718	1.0079
5.712	1.0079
5.706	1.0079
5.700	1.0079
5.694	1.0079
5.688	1.0079
5.682	1.0079
5.676	1.0079
5.670	1.0079
5.664	1.0079
5.658	1.0079
5.652	1.0079
5.646	1.0079
5.640	1.0079
5.634	1.0079
5.628	1.0079
5.622	1.0079
5.616</	

● 電流密度
□ 輝度



【图 12】



[illegible]

(72)発明者 小西 孝昇

神奈川県藤沢市桐原町9番地 タイホー工業株式会社中央研究所内